

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2000-169103

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C01B 3/22
H01M 8/06

(21)Application number : 10-350403

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 09.12.1998

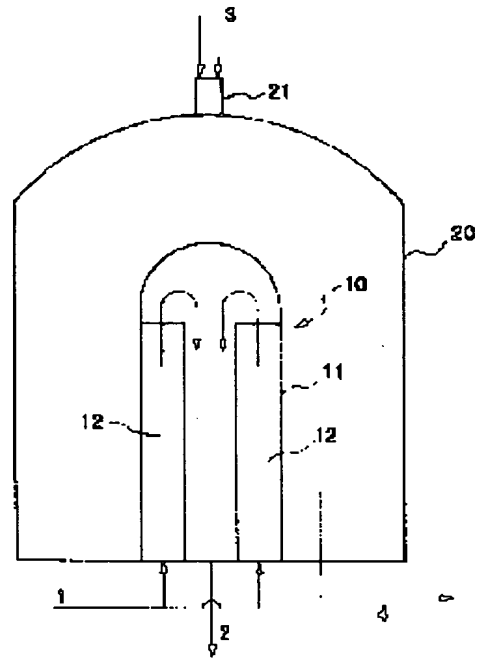
(72)Inventor : NOGUCHI MASATOSHI

(54) REFORMER AND REFORMING REACTION PART

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reformer and a reforming reaction part capable of smoothly coping with problems such as the oxidation, deformation, methane slip, carbon deposition during the operation and the corrosion due to the dew condensation at the time of stopping the operation, securing sufficient corrosion resistance and strength and suppressing the methane slip and the carbon deposition.

SOLUTION: The material of a reforming reactor 11 contains 40-50 wt.% Cr, 0.5-1.0 wt.% Mo and the balance at least ≥ 46 wt.% Ni with inevitable impurities and the reaction of the methane slip and the carbon deposition is reversely accelerated in the presence of Ni, an oxide film is formed to prevent the sublimation of Mo and corrosion resistance is improved in the presence of Cr and the strength at a high temp. is improved in the presence of Mo.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-169103
(P2000-169103A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 1 B 3/22		C 0 1 B 3/22	Z 4 G 0 4 0
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G 5 H 0 2 7

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-350403

(22) 出願日 平成10年12月9日 (1998.12.9)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 野口 昌利

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 三
菱マテリアル株式会社内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外9名)

Fターム(参考) 4G040 DA03 DC02

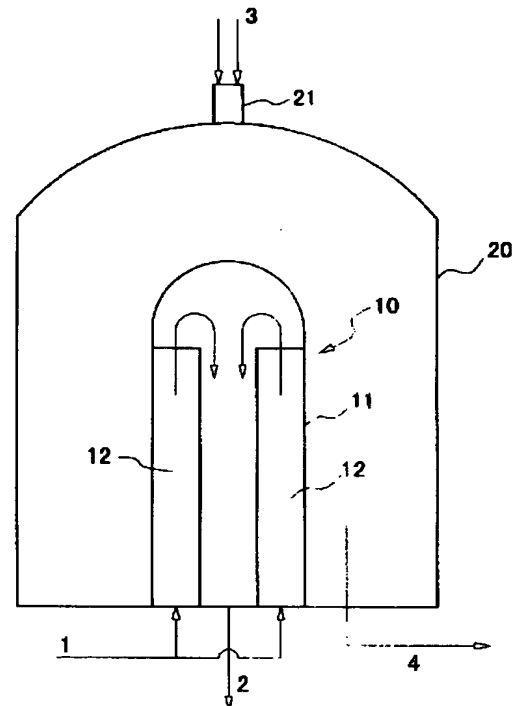
5H027 AA02 BA01

(54) 【発明の名称】 改質器およびその改質反応部品

(57) 【要約】

【課題】 運転時の酸化、変形、メタンスリップ、カーボン析出、運転停止時の結露による腐食等の問題に円滑に対応することができ、十分な耐食性および強度を確保することができるとともに、メタンスリップおよびカーボン析出の抑制を図ることができる改質器およびその改質反応部品の提供。

【解決手段】 改質反応管11が Cr 40~50 wt %、Mo 0.5~1.5 wt %を含有し、残りが少なくとも48 wt %以上のNiと不可避不純物を含むものであり、Niの含有によって、メタンスリップ、カーボン析出の反応を逆方向に促進するとともに、Crの含有によって、酸化膜を形成して、Moの昇華を防ぎ、かつ耐食性を向上させ、さらに、Moの含有によって、高温強度を向上させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質反応部に燃料ガスを供給してこの燃料ガスを水素富化ガスに改質する改質器であって、少なくとも上記改質反応部が Cr 40～50wt%、Mo 0.5～1.5wt%を含有し、残りが少なくとも48wt%以上のNiと不可避不純物を含むことを特徴とする改質器。

【請求項2】 改質器に用いる改質反応部品であって、Cr 40～50wt%、Mo 0.5～1.5wt%を含有し、残りが少なくとも48wt%以上のNiと不可避不純物を含むことを特徴とする改質器の改質反応部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、たとえば、燃料電池やエンジンに供給されるLNG、都市ガス、メタノール、ナフサ、灯油あるいはガソリン等の炭化水素系の燃料ガスを改質するための改質器およびその改質反応部品に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、電解質の両側に水素と酸素とを供給し、この電解質における水素と酸素との反応により発電するものである。そして、この燃料電池においては、発電効率を高めるためにできるだけ高濃度の水素ガスを電解質に供給する必要がある。このため、メタノール等の炭化水素系の燃料ガスを触媒の作用により改質して水素富化ガスを生成する改質器が上記燃料電池の前段に設けられている。また、燃料ガスから水素富化ガスを得てエンジンや燃焼器に供給するためにも、改質器が用いられている。そして、このような改質器としては、従来、特開平4-160003号公報、特開昭60-51603号公報等に記載のものが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、このような改質器を構成する構成部品においては次のような特性が必要とされる。すなわち、改質反応部（改質反応管、触媒担持プレート等）、この改質反応部を内部に収納した改質器本体（炉体）や加熱用のバーナーにおいては、特に、運転時の高温耐食性（酸化やSによる腐食を起こさないこと）が求められ、さらに、上記改質反応部や改質器本体にあっては、その強度が必要とされる。また、メタノールを燃料ガスとした場合には、酸素（空気）が足りないとメタンスリップ（ $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ）やカーボン析出（ $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ ）が生じ易い。このうち、メタンスリップは改質ガス中の水素ガス濃度を低下させる一方、カーボン析出は改質反応部の触媒層や水素透過膜を目詰まりさせるため、これらの反応を極力抑制することが必要である。これらのメタンスリップやカーボン析出の問題は、高温タイプの（たとえば800℃程度で運転される）改質器において顕著に現れ

るが、低温タイプの（例えば200～350℃で運転される）改質器においても無視できない現象である。さらに、燃料（原料）ガス入口、加熱用の燃焼ガス入口、あるいは改質ガス出口、燃焼排ガス出口においては、特に、運転停止時に冷えて結露した場合の耐食性が要求される。これに対して、従来の改質器の構成部品の材料としては、SCH22（HK-40）、SCH24（HP）、SUS309S、SUS310Sが知られているが、耐食性や強度の点で不満が残るとともに、メタンスリップやカーボン析出を抑制することができないという問題がある。また、特開平5-339679号公報記載の材料も知られているが、メタンスリップやカーボン析出の抑制について何等考慮されていない。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、運転時の酸化、変形、メタンスリップ、カーボン析出、運転停止時の結露による腐食等の問題に円滑に対応することができ、十分な耐食性および強度を確保することができるとともに、メタンスリップおよびカーボン析出の抑制を図ることができる改質器およびその改質反応部品を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1は、改質反応部に燃料ガスを供給してこの燃料ガスを水素富化ガスに改質する改質器であって、少なくとも上記改質反応部が Cr 40～50wt%、Mo 0.5～1.5wt%を含有し、残りが少なくとも48wt%以上のNiと不可避不純物を含むものである。本発明の請求項2は、改質器に用いる改質反応部品であって、Cr 40～50wt%、Mo 0.5～1.5wt%を含有し、残りが少なくとも48wt%以上のNiと不可避不純物を含むものである。ここで、Niを上記範囲（48wt%以上、上限理論値は59.5wt%）に設定した理由は、Niにはメタンスリップやカーボン析出を逆反応に進める触媒作用があるとともに、600～900℃でのα相などの金属間化合物の生成を抑制する効果があり、上記範囲未満では所望の効果が得られない一方、上記範囲を越えると、硫化し易くなり、硫化に対する耐食性が低下するからである。また、Crは酸化物（酸化皮膜）を形成して耐食性を向上させるとともに、Moが高温酸化により昇華しやすいので、Crが酸化物を生成して昇華を防ぐ。そして、Crの含有量が上記範囲未満では所望の耐食性が得られない一方、上記範囲を越えると多相合金となってもろくなり、かつ加工性が低下する。さらに、Moは高温強度を向上させる。そして、Moの含有量が上記範囲未満では所望の効果が得られない一方、上記範囲を越えると加工性が低下する。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の一実施形態について説明する。図1は本発明の一実施形態を示す改質器の断面図である。図中符号10は改質反応

部であり、この改質反応部10は、改質反応管11内に、ニッケル酸化物、銅酸化物等からなる改質触媒12が充填されているものである。そして、上記改質反応部10は改質器本体（炉体）20内に収納されている。また、上記改質反応管11には燃料ガス1が供給されるとともに、改質触媒12を通して改質された改質ガス2が排出されるようになっている。さらに、改質器本体20の上部にはバーナー21が設置されている。そして、このバーナー21には、燃料ガスの一部3が供給されるとともに、バーナー21の燃焼排ガス4が改質器本体20の外部に排出されるようになっている。

【0007】上記のように構成された改質器の構成部品、すなわち、改質反応部10の改質反応管11あるいはバーナー21を備えた改質器本体20は、Cr 40～50wt%（好ましくは、43～46wt%）、Mo 0.5～1.5wt%を含有し、残りが48～59.5wt%のNiと不可避不純物を含むNi-Cr系合金から構成されている。また、上記組成に加えて、脱酸剤として、Si 2wt%以下、Mn 2wt%以下、Al 2wt%以下、Ti 2wt%以下のうち1種または2種以上を含有してもよい。これらのSi、Mn、Al、Tiは、脱酸剤として合金中に残留する酸素や非金属介在物の量を少なくする。上記組成の合金としては、たとえば、MC Alloy（三菱マテリアル株式会社商品名）が挙げられる。

【0008】ここで、各組成を上記範囲に限定した理由を以下に述べる。Niにはメタンスリップやカーボン析出を逆反応に進める触媒作用があるとともに、600～900℃でのα相などの金属間化合物の生成を抑制する効果があり、Niを上記範囲（48～59.5wt%）に限定したのは、上記範囲未満では所望の効果が得られない一方、上記範囲を越えると、硫化し易くなり、硫化に対する耐食性が低下するからである。また、Crは酸化物（酸化皮膜）を形成して耐食性を向上させるとともに、Moが高温酸化により昇華しやすいので、Crが酸

化物を生成して昇華を防ぐ。そして、Crの含有量が上記範囲未満では所望の耐食性が得られない一方、上記範囲を越えると多相合金となってもろくなり、かつ加工性が低下する。さらに、Moは高温強度を向上させる。そして、Moの含有量が上記範囲未満では所望の効果が得られない一方、上記範囲を越えると加工性が低下する。

【0009】上記構成の改質器を用いて改質ガスを生成する場合には、改質反応部10の改質反応管11内に燃料ガス（メタノールおよび空気）を供給するとともに、バーナー21に燃料ガスの一部3を供給して燃焼させることにより、改質器本体20内を加熱する。このようにして、800℃に加温された改質反応部10の改質反応管11に燃料ガスが導入されると、この燃料ガスが改質ガス出口に向かって流れていく間に改質触媒12に接触することにより、改質反応が促進されて水素富化ガスに改質される。そして、改質反応部10において改質された改質ガスは燃料電池に送られる。

【0010】この場合、上記改質器の構成部品が上記組成のNi-Cr系合金で構成されているから、加工性を損なうことなく、かつ所望の強度（特に高温での強度）を確保できる上に、運転時および運転停止時の耐食性がともに向上しているから、長期間にわたって安定して燃料電池を運用することができる。また、Niが、メタンスリップおよびカーボン析出の反応を抑制する方向に作用するから、上記改質器において得られた改質ガスの水素ガス濃度がメタンスリップによって低下することがなく、高濃度の水素ガスを含んだ改質ガスを燃料電池に供給することができるとともに、析出したカーボンによって触媒層等が目詰まりを起こすことがなく、この点からも、改質器の長寿命化を図ることができる。

【0011】上記メタンスリップおよびカーボン析出の抑制効果を耐食性、高温強度および加工性ととともに具体的に示したものが表1である。

【表1】

		Cr [wt%]	Mo [wt%]	Ni+不可避 不純物 [wt%]	メタンの発生	カーボン析出	耐食性	高温強度 (MPa)	加工性
本発明	1	49.6	0.9	残(Ni:48.5)	無	無	○	178	○
	2	45.4	0.8	残(Ni:52.2)	無	無	○	175	○
	3	40.3	0.9	残(Ni:58.1)	無	無	○	180	○
	4	45.5	0.6	残(Ni:52.4)	無	無	○	170	○
	5	46	1.41	残(Ni:51.5)	無	無	○	185	○
比較例	1	35.6※	1.2	残(Ni:60.5※)	無	無	×	182	○
	2	55.3※	1	残(Ni:43.0※)	有×	有×	○	181	×
	3	44.9	0.4※	残(Ni:54.1)	無	無	○	150×	○
	4	45.5	1.8※	残(Ni:52.0)	無	無	○	189	×

この表1において、メタンの発生の有無は、改質器で生成された改質ガスを室温に冷やした後、ガスクロマトグラフィーで分析し、メタンが検出されなかったものを無、検出されたものを有×とした。カーボン析出の有無は、

1000時間改質後に改質反応管10内の触媒を電子顕微鏡で観察し、カーボン粒子が発見されなかったものを無、発見されたものを有×とした。耐食性は、1000時間改質後に改質反応管10の内表面および断面を観察

し、腐食が認められなかったものを○、腐食が認められたものを×とした。高温強度は、800℃での高温強度を測定し、耐力が160MPaでは不十分なので、×とした。加工性は、板厚1.0mmの板を、室温で密着曲げし、割れが発生しないものを○、割れが発生したものを×とした。なお、比較例(1~4)の金属組成の欄の数値に付記された※印は本発明の範囲外を示している。表1からも明らかなように、本発明の各実施例(1~5)は、メタンの発生の有無、カーボン析出の有無、耐食性、高温強度および加工性の点で、それぞれ優れた特性を有していることが確認された。これに対して、金属組成が本発明の範囲から外れている比較例(1~4)は、メタンの発生の有無、カーボン析出の有無、耐食性、高温強度および加工性の何れかの点で問題があることが確認された。

【0012】なお、上記実施形態においては、燃料ガスとしてメタノールを使用し、かつ高温タイプの燃料電池用の改質器について説明したが、これに限らず、改質反応部に電流を流し、電気抵抗発熱により改質反応部を加熱するような低温タイプの(たとえば、200~350℃で運転される電気自動車搭載用の)改質器においても本発明は適用できる。この場合には、CrおよびMoの添加により、電気抵抗発熱性を向上させることができるから、改質反応部を円滑にかつ確実に加熱することができる。また、燃料ガスとしてはメタノールの代わりに、LNG、都市ガス、ナフサ、灯油あるいはガソリン等の炭化水素系の燃料ガスに適用できる。特に、Sを含有する都市ガス、ナフサ、灯油あるいはガソリン等の燃料ガ

スの場合には、合金組成中のCrによって、十分な耐硫化腐食性を確保する。

【0013】

【発明の効果】本発明の請求項1は、改質反応部に燃料ガスを供給してこの燃料ガスを水素富化ガスに改質する改質器であって、少なくとも上記改質反応部がCr 40~50wt%、Mo 0.5~1.5wt%を含有し、残りが少なくとも48wt%以上のNiと不可避不純物を含むものであり、本発明の請求項2は、改質器に用いる改質反応部品であって、Cr 40~50wt%、Mo 0.5~1.5wt%を含有し、残りが少なくとも48wt%以上のNiと不可避不純物を含むものであるから、Niの含有によって、メタンスリップ、カーボン析出の反応を逆方向に促進するとともに、Crの含有によって、酸化膜を形成して、Moの昇華を防ぎ、かつ耐食性を向上させ、さらに、Moの含有によって、高温強度を向上させる。したがって、運転時の酸化、変形、メタンスリップ、カーボン析出等の問題に円滑に対応することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態を示す改質器の断面図である。

【符号の説明】

- 10 改質反応部
- 11 改質反応管
- 12 改質触媒
- 20 改質器本体(炉体)
- 21 バーナー

【図1】

